

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 812 861 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
17.12.1997 Patentblatt 1997/51

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08F 10/00, C08F 4/02

(21) Anmeldenummer: 97108872.9

(22) Anmeldetag: 03.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 11.06.1996 DE 19623226

(71) Anmelder:  
BASF Aktiengesellschaft  
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Hüffer, Stephan, Dr.  
67071 Ludwigshafen (DE)

- Bidell, Wolfgang, Dr.  
67112 Mutterstadt (DE)
- Müller, Patrik Dr.  
67663 Kaiserslautern (DE)
- Moll, Ulrich, Dr.  
67487 St Martin (DE)
- Hingmann, Roland, Dr.  
68526 Ladenburg (DE)
- Schweier, Günther, Dr.  
67159 Friedelsheim (DE)

(54) **Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren**

(57) Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, enthaltend als aktive Bestandteile

a) eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, eine Verbindung des Magnesiums, ein Halogen, ein anorganisches Oxid als Träger und einen Carbonsäureester als Elektronendonatorverbindung enthält, sowie als Kokatalysator

b) eine Aluminiumverbindung und

c) gegebenenfalls eine weitere Elektronendonatorverbindung,  
wobei das verwendete anorganische Oxid einen pH-Wert von 1 bis 6, einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 µm und Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 µm aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 % liegt.

EP 0 812 861 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, enthaltend als aktive Bestandteile

a) eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, eine Verbindung des Magnesiums, ein Halogen, ein anorganisches Oxid als Träger und einen Carbonsäureester als Elektronendonorverbindung enthält, sowie als Cokatalysator

b) eine Aluminiumverbindung und

c) gegebenenfalls eine weitere Elektronendonorverbindung, wobei das verwendete anorganische Oxid einen pH-Wert von 1 bis 6, einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20  $\mu\text{m}$  und Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 % liegt.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung derartiger Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme, die Herstellung von Polymerisaten des Propylens mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme, die hiernach erhältlichen Polymerisate sowie Folien, Fasern und Formkörper aus diesen Polymerisaten.

Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren sind u.a. aus der EP-B 014523, der EP-A 023425, der EP-A 045975 und der EP-A 195497 bekannt. Diese Systeme werden insbesondere zur Polymerisation von  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Alk-1-enen verwendet und enthalten u.a. Verbindungen des mehrwertigen Titans, Aluminiumhalogenide und/oder -alkyle, sowie Elektronendonorverbindungen, insbesondere Siliciumverbindungen, Ether, Carbonsäureester, Ketone und Lactone, die einerseits in Verbindung mit der Titankomponente und andererseits als Cokatalysator verwendet werden.

Die Herstellung der Ziegler-Natta Katalysatoren geschieht üblicherweise in zwei Schritten. Zuerst wird die titanhaltige Feststoffkomponente hergestellt. Anschließend wird diese mit dem Cokatalysator umgesetzt. Mit Hilfe der so erhaltenen Katalysatoren wird anschließend die Polymerisation durchgeführt.

Weiterhin werden in der US-A 48 57 613 und der US-A 52 88 824 Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren beschrieben, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente und einer Aluminiumverbindung noch organische Silanverbindungen als externe Elektronendonorverbindungen aufweisen. Die dabei erhaltenen Katalysatorsysteme zeichnen sich u.a. durch eine gute Produktivität aus und liefern Polymerisate des Propylens mit einer hohen Stereospezifität, d.h. einer hohen Isotaktizität, einem geringen Chloranteil und einer guten Morphologie, d.h. einem geringen Anteil an Feinstkorn.

Propylenpolymerisate, die mit Hilfe der in den US-A 48 57 613 und den US-A 52 88 824 beschriebenen Katalysatorsysteme erhalten wurden, weisen noch bestimmte Gehalte an xylol- und heptanlöslichen Anteilen auf, was für einige Anwendungsbereiche, beispielsweise im Lebensmittelbereich oder im Hygienesektor, ungünstig ist.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ausgehend von den in der US-A 48 57 613 und der US-A 52 88 824 beschriebenen Katalysatorsystemen ein verbessertes Katalysatorsystem vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren zu entwickeln, welches die obengenannten Nachteile hinsichtlich des Vorliegens von xylol- und heptanlöslichen Anteilen nicht aufweist und sich darüber hinaus durch eine hohe Produktivität und Stereospezifität der dabei erhaltenen Polymerisate auszeichnet.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren gefunden.

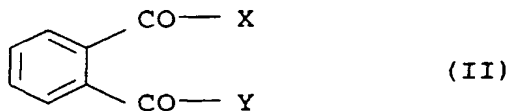
Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten u.a. neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch einen Cokatalysator. Als Cokatalysator kommt dabei die Aluminiumverbindung b) in Frage. Vorzugsweise wird neben dieser Aluminiumverbindung b) als weiterer Bestandteil des Cokatalysators noch eine Elektronendonorverbindung c) eingesetzt.

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden als Titanverbindungen im allgemeinen Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei die Chloride des Titans, insbesondere Titan-tetrachlorid, bevorzugt sind. Die titanhaltige Feststoffkomponente enthält ferner noch einen Träger.

Weiter werden bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente u.a. Verbindungen des Magnesiums eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Magnesiumhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesiumaryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdichlorid, Magnesiumdibromid und Magnesiumdi-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -alkyl)-Verbindungen verwendet werden. Daneben kann die titanhaltige Feststoffkomponente noch Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, enthalten.

Ferner enthält die titanhaltige Feststoffkomponente a) noch Elektronendonorverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole,

Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt werden als Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel (II)



10 verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chloratom oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyrest, beispielsweise einen Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- oder einen Butyloxyrest bedeuten.

15 Weiter bevorzugte Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind u.a. Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von gegebenenfalls substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkohole verwendet, u.a. C<sub>1</sub>-bis-C<sub>15</sub>-Alkanole, C<sub>5</sub>-bis-C<sub>7</sub>-Cycloalkane, die ihrerseits C<sub>1</sub>-bis-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen tragen können, ferner C<sub>6</sub>-bis-C<sub>10</sub>-Phenole.

20 Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066, der US-A 48 57 613 und der US-A 52 88 824 beschrieben.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) wird bevorzugt folgendes zweistufige Verfahren angewandt:

25 In der ersten Stufe versetzt man zunächst ein anorganisches Oxid, welches in der Regel einen pH-Wert von 1 bis 6, einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, insbesondere von 20 bis 70 µm, ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm<sup>3</sup>/g, insbesondere von 1,0 bis 4,0 cm<sup>3</sup>/g, und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, insbesondere von 100 bis 500 m<sup>2</sup>/g, aufweist, mit einer Lösung der magnesiumhaltigen Verbindung in einem flüssigen Alkan, wonach man dieses Gemisch 0,5 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 120°C rührt. Vorzugsweise setzt man pro Mol des Trägers 0,1 bis 1 mol der Magnesiumverbindung ein. Anschließend fügt man unter ständigem Rühren ein Halogen oder einen Halogenwasserstoff, insbesondere Chlor oder Chlorwasserstoff im wenigstens zweifachen, bevorzugt im wenigstens fünffachen molaren Überschuß, bezogen auf die magnesiumhaltige Verbindung, hinzu. Nach etwa 30 bis 120 Minuten fügt man diesem Reaktionsprodukt bei einer Temperatur zwischen 10 und 150°C ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol, insbesondere Ethanol, ein Halogenid oder ein Alkoholat des drei- oder vierwertigen Titans, insbesondere 35 Titantetrachlorid, sowie eine Elektronendonorenverbindung hinzu. Dabei setzt man pro Mol Magnesium des aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoffs 1 bis 5 mol des drei- oder vierwertigen Titans und 0,01 bis 1 mol, insbesondere 0,1 bis 0,5 mol, der Elektronendonorenverbindung ein. Dieses Gemisch wird wenigstens 30 Minuten lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 150°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff anschließend abfiltriert und mit einem C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylbenzol, bevorzugt mit Ethylbenzol, gewaschen.

40 In der zweiten Stufe extrahiert man den aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoff einige Stunden lang bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C mit überschüssigem Titantetrachlorid oder einer im Überschuß vorliegenden Lösung von Titantetrachlorid in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkylbenzol, wobei das Lösungsmittel wenigstens 5 Gew.-% Titantetrachlorid enthält. Danach wäscht man das Produkt solange mit einem flüssigen Alkan, bis der Gehalt der Waschflüssigkeit an Titantetrachlorid weniger als 2 Gew.-% beträgt.

45 Die auf diese Weise erhältliche titanhaltige Feststoffkomponente wird mit einem Cokatalysator als Ziegler-Natta-Katalysatorsystem verwendet. Als Cokatalysator kommt dabei u.a. eine Aluminiumverbindung b) in Frage.

Als Cokatalysatoren geeignete Aluminiumverbindungen b) sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 50 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyl-diethylaluminium.

Bevorzugt verwendet man neben der Aluminiumverbindung b) noch als weiteren Cokatalysator Elektronendonorenverbindungen c) wie beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei

$R^1$  gleich oder verschieden ist und eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe tragen kann, oder eine  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl- oder Arylalkylgruppe bedeutet,  $R^2$  gleich oder verschieden ist und eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden dabei solche Verbindungen, in denen  $R^1$  eine  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, sowie  $R^2$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutylsec.butylsilan, Dimethoxyisopropylsec. butylsilan, Diethoxydicyclopentylsilan und Diethoxyisobutylisopropylsilan hervorzuheben.

Die einzelnen Verbindungen b) sowie gegebenenfalls c) können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch zweier Komponenten als Cokatalysator verwendet werden.

Erfindungsgemäß wird in der titanhaltigen Feststoffkomponente a) ein solches feinteiliges anorganisches Oxid verwendet, welches einen pH-Wert von 1 bis 6, einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 20 bis 70  $\mu\text{m}$  und einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweist. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich dabei um poröse, granuläre Oxidpartikel, welche durch Mahlung, gegebenenfalls nach entsprechender Siebung, aus einem entsprechenden Hydrogel erhalten werden. Das Hydrogel wird dabei im sauren Bereich, d.h. in einem Bereich mit einem pH-Wert zwischen 1 und 6 erzeugt, oder aber mit entsprechend sauren Waschlösungen nachbehandelt und gereinigt.

Weiterhin ist das erfindungsgemäß zu verwendende feinteilige anorganische Oxid u.a. auch noch dadurch charakterisiert, daß es Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 1 bis 15  $\mu\text{m}$  aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 30 % liegt. Das feinteilige anorganische Oxid weist ferner insbesondere ein Porenvolumen von 0,1 bis 10  $\text{cm}^3/\text{g}$ , bevorzugt von 1,0 bis 4,0  $\text{cm}^3/\text{g}$  und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Der pH-Wert, d.h. der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration des anorganischen Oxids liegt im Bereich von 1 bis 6, insbesondere im Bereich von 2 bis 5.

Bevorzugte anorganische Oxide sind insbesondere Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems. Als ganz bevorzugtes Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat auch Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ) verwendet, wobei dieses insbesondere durch Sprühtrocknung erhalten werden kann. Es können auch sogenannte Cogeale, d.h. Gemische von zwei verschiedenen anorganischen Oxiden, eingesetzt werden.

Aufgrund der in dem feinteiligen anorganischen Oxid vorhandenen Hohlräume bzw. Kanäle liegt im Trägermaterial eine deutlich verbesserte Verteilung der Katalysatoraktivkomponenten vor. Die sauren Zentren auf der Oxidoberfläche bewirken zusätzlich eine homogenere Beladung mit den Katalysatorbestandteilen, insbesondere mit der Magnesiumverbindung. Darüber hinaus wirkt sich ein derart mit Hohlräumen und Kanälen durchzogenes Material positiv auf die diffusionskontrollierte Versorgung mit Monomeren und Cokatalysatoren und damit auch auf die Polymerisationskinetik aus. Ein solches feinteiliges anorganisches Oxid ist u.a. erhältlich durch Sprühtrocknen von vermahlenem, entsprechend gesiebtem Hydrogel, welches hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt wird. Während der Sprühtrocknung kann der benötigte pH-Wert von 1 bis 6 auch durch die Verwendung entsprechend saurer Primärpartikelsuspensionen eingestellt werden. Ein solches feinteiliges anorganisches Oxid ist aber auch im Handel erhältlich.

Das anorganische Oxid liegt dabei innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente a) vorzugsweise in solchen Mengen vor, daß auf 1 Mol des anorganischen Oxids 0,1 bis 1,0 Mol, insbesondere 0,2 bis 0,5 Mol der Verbindung des Magnesiums treffen.

Die als Cokatalysatoren wirkenden Verbindungen b) und gegebenenfalls c) kann man sowohl nacheinander als auch zusammen auf die titanhaltige Feststoffkomponente a) einwirken lassen. Üblicherweise geschieht dies bei Temperaturen von 0 bis 150°C, insbesondere von 20 bis 90°C und Drücken von 1 bis 100 bar, insbesondere von 1 bis 40 bar.

Bevorzugt werden die Cokatalysatoren b) sowie gegebenenfalls c) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente a) 10:1 bis 800:1, insbesondere 20:1 bis 200:1, und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und der als Cokatalysator eingesetzten Elektronendonatorverbindung c) 1:1 bis 250:1, insbesondere 10:1 bis 80:1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme werden zur Herstellung von  $C_2$ - $C_{10}$ -Alk-1-enen verwendet. Sie eignen sich besonders gut für die Herstellung von Polymerisaten des Propylens und des Ethylens, d.h. von entsprechenden Homopolymerisaten und Copolymerisaten dieser Monomere zusammen mit anderen  $C_2$ - $C_{10}$ -Alk-1-enen. Dabei beträgt der Anteil der Monomere Propylen bzw. Ethylen an den Copolymerisaten mindestens 50 mol-%.

Unter der Bezeichnung  $C_2$ - $C_{10}$ -Alk-1-ene sollen dabei u.a. Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en verstanden werden, wobei die Comonomere Ethylen, Propylen und But-1-en besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können aber auch zur Herstellung von Polymerisaten anderer  $C_2$ - $C_{10}$ -Alk-1-ene verwendet werden, beispielsweise zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten des But-1-ens, des

Pent-1-ens, des Hex-1-ens, des Hept-1-ens oder des Oct-1-ens.

Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem solche Polymerisate hergestellt, die 50 bis 100 mol-% Propylen,

0 bis 50 mol-%, insbesondere 0 bis 30 mol-% Ethylen und

5 0 bis 20 mol-%, insbesondere 0 bis 10 mol-% C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-ene enthalten. Die Summe der mol-% ergibt stets 100.

Die Herstellung derartiger Polymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen kann in den üblichen, für die Polymerisation von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen verwendeten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich u.a. als Suspensionspolymerisation oder bevorzugt als Gasphasenpolymerisation durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührreaktoren, die ein Festbett aus feinteiligem Polymerisat enthalten, welches üblicherweise 10 durch geeignete Rührvorrichtungen in Bewegung gehalten wird. Selbstverständlich kann die Reaktion auch in einer Reihe von mehreren, hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt werden (Reaktorkaskade). Die Reaktionsdauer hängt entscheidend von den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen ab. Sie liegt üblicherweise zwischen 0,2 und 20 Stunden, meistens zwischen 0,5 und 10 Stunden.

Die Polymerisationsreaktion wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 15 100 bar durchgeführt. Bevorzugt sind dabei Temperaturen von 40 bis 100°C und Drücke von 10 bis 50 bar. Die Molmasse der dabei gebildeten Polyalk-1-ene kann durch Zugabe von in der Polymerisationstechnik gebräuchlichen Reglern, beispielsweise von Wasserstoff, kontrolliert und über einen weiten Bereich eingestellt werden. Weiterhin ist es möglich, inerte Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol oder Hexan, Inertgas wie Stickstoff oder Argon und kleinere Mengen Polypropylenpulver mitzuverwenden.

20 Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems erhaltenen Propylenhomo- und -copolymerisate sind in den für Polyalk-1-ene üblichen Molmassen erhältlich, wobei Polymerisate mit Molmassen (Gewichtsmittel) zwischen 20 000 und 500 000 bevorzugt werden. Ihre Schmelzflußindizes, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, nach DIN 53 735 liegen im Bereich von 0,1 bis 100 g/10 min, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 50 g/10 min.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem weist gegenüber den bisher bekannten Katalysatorsystemen eine sehr 25 hohe Produktivität und eine verbesserte Stereospezifität, insbesondere bei Gasphasenpolymerisationen auf. Die auf diese Weise erhältlichen Polymerisate zeichnen sich auch durch eine hohe Schüttdichte, verringerte xylollösliche Anteile und einem niedrigen Restchlorgehalt aus. Weiterhin ist der heptanlösliche Anteil am Polymerisat verringert.

Aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Propylenpolymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

30 Beispiele

#### Vergleichsbeispiel A

##### 35 a) Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente (1)

In einer ersten Stufe wurde feinteiliges Kieselgel (SiO<sub>2</sub>), das einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45 µm, ein Porenvolumen von 1,5 cm<sup>3</sup>/g und eine spezifische Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g aufwies, mit einer Lösung von n-Butyloctylmagnesium in n-Heptan versetzt, wobei pro Mol SiO<sub>2</sub> 0,3 Mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Das feinteilige Kieselgel war zusätzlich durch einen pH-Wert von 7,0, eine mittlere Teilchengröße der Primärpartikel von 3-5 µm und durch Hohlräume und Kanäle mit einem Durchmesser von 3-5 µm charakterisiert, wobei der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle aus Gesamtpartikel bei etwa 15 % lag. Die Lösung wurde 30 Minuten bei 95°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt, wonach die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Nach 60 Minuten wurde das Reaktionsprodukt unter ständigem Rühren mit 3 Mol Ethanol pro Mol Magnesium versetzt. Dieses Gemisch wurde 45 0,5 Stunden bei 80°C gerührt und danach mit 7,2 Mol Titantetrachlorid und 0,5 Mol Di-n-butylphthalat, jeweils bezogen auf 1 Mol Magnesium, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 100°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff abfiltriert und mehrmals mit Ethylbenzol gewaschen.

Das daraus erhaltene Festprodukt extrahierte man 3 Stunden lang bei 125°C mit einer 10 vol.-%igen Lösung von Titantetrachlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt 50 und solange mit n-Heptan gewaschen, bis das Extraktionsmittel nur noch 0,3 Gew.-% Titantetrachlorid aufwies.

Die titanhaltige Feststoffkomponente enthielt

3,5 Gew.-% Ti  
7,4 Gew.-% Mg  
55 28,2 Gew.-% Cl.

Die Bestimmung des Teilchendurchmessers erfolgte durch Coulter-Counter-Analyse (Korngrößenverteilung der Kieselgelpartikel), die des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche durch Stickstoff-Absorption nach DIN 66131 oder durch Quecksilber-Pososimetrie nach DIN 66133. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße der Primär-

partikel, des Durchmessers der Hohlräume und Kanäle sowie deren makroskopischer Volumenanteil geschah mit der Hilfe der Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. der Electron Probe Micro Analysis (Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse) jeweils an Kornoberflächen und an Kornquerschnitten des Kieselgels. Der pH-Wert des Kieselgels wurde mit Hilfe der in S. R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York [1977] auf den Seiten 130 und 131 beschriebenen Methode ermittelt.

#### b) Polymerisation von Propylen

Die Polymerisation wurde in einem mit einem Rührer versehenen Autoklavenreaktor mit einem Nutzvolumen von 10 l in Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregler in der Gasphase durchgeführt.

In den Gasphasenreaktor wurde bei einem Druck von 28 bar und bei einer Temperatur von 70°C gasförmiges Propylen in Gegenwart von 8 Liter Wasserstoff eingeleitet. Bei einer Verweilzeit von 1,5 Stunden wurde mit Hilfe der in Beispiel 1 a beschriebenen titanhaltigen Feststoffkomponente a) polymerisiert, wobei 100 mg der titanhaltigen Feststoffkomponente a) 10 mMol Triethylaluminium und 1 mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Kokatalysator verwendet wurden.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 12,2 g/10 min., bei 230°C und 2,16 kg (nach DIN 53 735).

#### Beispiel 1

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den gleichen Bedingungen Propylen polymerisiert, wobei aber eine solche titanhaltige Feststoffkomponente a) verwendet wurde, die auf Basis eines sauren Kieselgels mit einem pH-Wert von 3,5 und einem makroskopischen Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle innerhalb des Gesamtpartikels von 15 % erhalten wurde.

Das granuläre Kieselgel wies folgende Eigenschaften auf:

Teilchengröße der Primärpartikel	3 bis 5 µm
Teilchendurchmesser:	20 bis 45 µm
Porenvolumen:	1,5 cm <sup>3</sup> /g
spezifische Oberfläche:	325 m <sup>2</sup> /g
Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel:	15 %

Die titanhaltige Feststoffkomponente enthielt:

3,4 Gew.-% Ti
7,5 Gew.-% Mg
28,0 Gew.-% Cl

#### Beispiel 2

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den gleichen Bedingungen Propylen polymerisiert, wobei aber eine solche titanhaltige Feststoffkomponente a) verwendet wurde, die auf Basis eines sauren Kieselgels mit einem pH-Wert von 3,5 und einem makroskopischen Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle innerhalb des Gesamtpartikels von 25 % erhalten wurde.

Das granuläre Kieselgel wies folgende Eigenschaften auf:

Teilchengröße der Primärpartikel	3 bis 5 µm
Teilchendurchmesser:	20 bis 45 µm
Porenvolumen:	1,6 cm <sup>3</sup> /g
spezifische Oberfläche:	320 m <sup>2</sup> /g
Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel:	25 %

Die titanhaltige Feststoffkomponente enthielt:

3,6 Gew.-% Ti
7,4 Gew.-% Mg
28,4 Gew.-% Cl

## Vergleichsbeispiel B

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den gleichen Bedingungen Propylen polymerisiert, wobei aber eine solche titanhaltige Feststoffkomponente a) verwendet wurde, die auf Basis eines neutralen Kieselgels mit einem pH-Wert von 7,0 und einem makroskopischen Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle innerhalb des Gesamtpartikels von weniger als 1 % erhalten wurde.

Das granuläre Kieselgel wies folgende Eigenschaften auf:

Teilchengröße der Primärpartikel	3 bis 5 $\mu\text{m}$
Teilchendurchmesser:	20 bis 45 $\mu\text{m}$
Porenvolumen:	1,8 $\text{cm}^3/\text{g}$
spezifische Oberfläche:	325 $\text{m}^2/\text{g}$
Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel:	< 1 %

Die titanhaltige Feststoffkomponente enthielt:

3,5 Gew.-% Ti  
7,3 Gew.-% Mg  
28,0 Gew.-% Cl

In der nachfolgenden Tabelle sind sowohl für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 als auch für die Vergleichsbeispiele A und B die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems als auch die folgenden Eigenschaften der jeweils erhaltenen Propylenhomopolymerisate aufgeführt: xylollöslicher Anteil (Maß für die Stereospezifität des Polymerisats), heptanlöslicher Anteil (Maß für die Stereospezifität des Polymerisats), Chlorgehalt, Schüttdichte, Feinstkornanteil (< 0,125 mm) und Schmelzflußindex (nach DIN 53735, bei 230°C und 2,16 kg). Weiterhin ist in der Tabelle der Anteil der Hohlräume und Kanäle innerhalb der Gesamtpartikel und der pH-Wert des Kieselgels angegeben.

Tabelle

	Vergleichsbeispiel A	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel B
Produktivität [g Polymer/g titanhaltiger Feststoff- komponente]	20500	24700	27900	17600
Xylollöslicher Anteil [Gew.-%]	0,9	0,7	0,6	1,3
Heptanlöslicher Anteil [Gew.-%]	1,9	1,3	1,0	2,9
Chlorgehalt [ppm]	12,0	11,0	11,4	13,9
Schüttdichte [g/l]	420	430	435	375
Feinstkornanteil [Gew.-%]	0,3	0,4	0,4	0,3
Schmelzflußindex [g/10 min]	12,2	11,3	10,2	16,0
makroskopischer Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle innerhalb der Gesamtpartikel [%]	15	15	25	< 1
pH-Wert des Kieselgels	7,0	3,5	3,5	7,0

- a) ermittelt nach DIN 53466  
b) < 0,125 mm, ermittelt durch Siebanalyse  
c) nach DIN 53735, bei 230°C und 2,16 kg

Ein Vergleich zwischen den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen A und B macht deutlich, daß das erfindungsgemäße Katalysatorsystem eine höhere Produktivität aufweist und zu Polymerisaten des Propylens mit einer erhöhten Stereospezifität (geringere xylol- und heptanlösliche Anteile), einem verringerten Chlor-



gehalt und einer erhöhten Schüttdichte führt.

## Patentansprüche

- 5 1. Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, enthaltend als aktive Bestandteile
  - a) eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, eine Verbindung des Magnesiums, ein Halogen, ein anorganisches Oxid als Träger und einen Carbonsäureester als Elektronendonatorverbindung enthält,
  - 10 sowie als Cokatalysator
  - b) eine Aluminiumverbindung und
  - c) gegebenenfalls eine weitere Elektronendonatorverbindung,
  - 15 wobei das verwendete anorganische Oxid einen pH-Wert von 1 bis 6, einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 µm und Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 µm aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 % liegt.
- 20 2. Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, wobei das verwendete anorganische Oxid Hohlräume und Kanäle mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1 bis 5 µm aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 10 bis 30 % liegt.
- 25 3. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei es sich bei dem anorganischen Oxid um ein Oxid des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder um ein Oxid eines Metalls der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems handelt.
- 30 4. Katalysatorsysteme nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das verwendete anorganische Oxid sprühgetrocknet ist.
5. Katalysatorsysteme nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das verwendete anorganische Oxid einen pH-Wert von 2 bis 5 aufweist.
- 35 6. Katalysatorsysteme nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als anorganisches Oxid Kieselgel (SiO<sub>2</sub>) verwendet wird.
7. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei als weitere Elektronendonatorverbindung c) siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
 
$$40 \quad R^1_n Si(OR^2)_{4-n} \quad (I)$$

verwendet werden, wobei R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe tragen kann, oder eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl- oder Arylalkylgruppe, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht.

- 45 8. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei als Aluminiumverbindung b) eine Trialkylaluminiumverbindung verwendet wird, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen.
- 50 9. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die titanhaltige Feststoffkomponente a) und den Cokatalysator b) und gegebenenfalls c) bei Temperaturen von 0 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar aufeinander einwirken läßt.
- 55 10. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen durch Polymerisation von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen und gegebenenfalls von weiteren Comonomeren bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar in Gegenwart von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatorsysteme gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 verwendet.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-en Propylen verwendet.

12. Polymerisate des Propylens, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 11.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 10 8872

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO 96 05236 A (DOW CHEMICAL CO; SPENCER LEE (US); SPRINGS MARC A (US)) * Ansprüche *	1-11	C08F10/00 C08F4/02
A	EP 0 243 165 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) * Ansprüche *	1-11	
A	GB 2 001 043 A (STAMICARBON) * Ansprüche *	1-11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 068 (C-0807), 18. Februar 1991 & JP 02 293314 A (MITSUBISHI KASEI CORP) * Zusammenfassung *	1-11	
A	EP 0 034 303 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) * Anspruch 1 *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. August 1997	Prüfer Mergoni, M
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (01.92) (P04C01)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**